

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of: :
Raffaele ZAMBRANO :
Serial No.: 09/191,743 :
Filed: November 13, 1998 :
For: IN-SITU DEPOSITION AND :
DOPING PROCESS FOR POLY- :
CRYSTALLINE SILICON LAYERS :
AND THE RESULTING DEVICE :



Atty. Docket No.: 97-CT-174
Group Art Unit: 2823
Confirmation No.: 8970
Examiner: M. Estrada

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Mail Stop Issue Fee
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. §119, there is filed herewith a certified copy of European Application No. 97 830 603.3, filed November 14, 1997, in accordance with the International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicant hereby claims priority.

Respectfully submitted,

Date:

1/21/05

By:

Stephen Bongini
Reg. No. 40,917

FLEIT, KAIN, GIBBONS,
GUTMAN, BONGINI & BIANCO P.L.
551 NW 77th Street, Suite 111
Boca Raton, Florida 33487
Telephone: (561) 989-9811
Facsimile: (561) 989-9812

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed to: COMMISSIONER FOR PATENTS, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Karen Taragowski
Name of Person Mailing Paper

Stephen Bongini
Signature of Person Mailing Paper

1/23/05
Date of Deposit

THIS PAGE BLANK (USPTO)



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

97830603.3

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

THIS PAGE BLANK (USPTO



Anmeldung Nr:
Application no.: 97830603.3
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 14.11.97
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

STMicroelectronics S.r.l.
Via C. Olivetti, 2
20041 Agrate Brianza (Milano)
ITALIE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Deposition process of in-situ doped polysilicon layers

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

H01L21/28

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FILED CASE 11-1111

PROCESSO DI DEPOSIZIONE E DROGAGGIO *IN-SITU* DI STRATI DI SILICIO POLICRISTALLINO E PRODOTTO OTTENUTO DA DETTO PROCESSO

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino per dispositivi elettronici a semiconduttore.

Il silicio policristallino, anche detto polisilicio o polySi, come sarà denominato nel seguito, è un materiale fondamentale nelle tecnologie MOS, e più in generale nelle tecnologie dei circuiti integrati per la possibilità di venire drogato con livelli di drogaggio tali da renderlo sostanzialmente un semiconduttore degenere, ovvero con un comportamento di tipo metallico rispetto alla conduzione elettrica. Il polySi viene cresciuto di solito a partire da strati di SiO₂, ragion per cui il materiale ottenuto risulta composto da cristalli di dimensioni inferiori al micrometro, detti anche grani.

Uno degli impieghi del polySi è ad esempio nelle strutture dei dispositivi di memoria cosiddetti Flash. Una struttura di un tale dispositivo in una fase intermedia del processo di lavorazione, dopo la definizione dello stack di gate, cioè l'insieme di strati che costituiscono il gate, e prima del processo riossidazione, è illustrata in figura 1.

Lo stack di gate è formato da un primo strato P1 di polySi di tipo n⁺, cioè drogato in maniera molto consistente (es. 10²⁰ atomi/cm³), depositato su un sottile strato di ossido di tunnel, OT, da un dielettrico, realizzato mediante una successione di strati di ossido OX, composta da SiO₂, SiN₄ ed ancora SiO₂, chiamato ONO, deposto sullo strato P1 di polySi, e da un secondo strato P2 di polySi, anch'esso di tipo n⁻, su cui è disposto uno strato W di siliciuro (WSi₂, TiSi₂ od altri), necessario per ridurre la resistenza serie di gate.

Ai lati dello stack sono state impiantate le regioni di source S e di drain D della cella di memoria. Queste due regioni S e D vengono diffuse contemporaneamente durante il successivo

processo di riossidazione, che provvede anche a crescere un sottile strato di SiO_2 ai lati dello stack.

Per lo strato di polySi di gate si tende sempre più ad utilizzare la tecnica del drogaggio *in-situ*, grazie alla quale la crescita dello strato ed il suo drogaggio (usualmente realizzato tramite fosforo, introdotto direttamente nella miscela di crescita, ad esempio sotto forma di fosfina, PH_3) avvengono contemporaneamente.

I motivi per ricorrere al drogaggio *in-situ* risiedono nel fatto che il drogaggio in fase liquida da POCl_3 è sempre meno utilizzato perché intrinsecamente "sporco", cioè si generano molte particelle spurie, quindi è alta la difettosità dello strato di polySi ottenuto al termine. Per contro, la tecnica dell'impianto ionico non permette di ottenere gli stessi elevati valori di drogaggio, richiede l'utilizzo estensivo di macchine di impiantazione e risulta in una grana dello strato molto più fine, non sempre desiderabile, soprattutto in dispositivi di memoria volatile.

I problemi legati all'utilizzo di polySi drogato *in-situ* sono dovuti essenzialmente all'elevato livello di drogaggio da raggiungere ed alla notevole dimensione dei grani.

Infatti, a causa del fenomeno di segregazione lungo i bordi di grano, cioè il fenomeno nel quale gli atomi di drogante tendono a disporsi sulla superficie esterna del microcristallo, sfruttando i legami insaturi, si può avere a che fare con eccessi accumuli locali di drogante ed addirittura "sfaldamento" dello strato stesso, cioè alcuni grani si staccano dallo strato e generano difettosità.

Un altro problema è costituito dal fenomeno noto come "out-doping" che si verifica durante il trattamento termico di riossidazione: dal polySi, che è depositato anche sul retro della fetta, a causa dell'elevata temperatura del processo, si libera del drogante che contamina l'atmosfera gassosa di ossidazione e diffonde nelle regioni scoperte sul fronte. Ne consegue che il drogaggio delle regioni attive e di isolamento del dispositivo può essere significativamente alterato.

Una possibile soluzione a quest'ultimo problema prevede l'uso di un processo di riossidazione caratterizzato, fin dalla prima fase della crescita, dalla deposizione di uno strato di ossido sul polySi drogato allo scopo di creare una barriera alla diffusione degli atomi di P. Purtroppo questa tecnica presenta altri svantaggi, quali l'aumento della difettosità cristallografica, infatti si cresce uno strato di ossido prima di avere effettuato un trattamento di "anneal", cioè di rinvenimento dei difetti generatisi durante la fase di impiantazione, e la ridotta adesione dello strato di siliciuro al polySi sottostante.

Un'altra soluzione prevede la rimozione dal retro della fetta del polySi drogato prima di effettuare la riossidazione. Questa tecnica presenta però lo svantaggio di aumentare i costi del processo e generare ulteriore difettosità.

La presente invenzione si propone di risolvere gli inconvenienti sopra citati e di indicare un
5 processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino di realizzazione più efficiente è migliorata.

In tale ambito, scopo principale della presente invenzione è quello di indicare un processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino che impedisca al drogante di raggiungere la superficie durante successivi trattamenti termici.

10 Un ulteriore scopo della presente invenzione è di indicare un processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino che non introduca difettosità aggiuntiva.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è di indicare un processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino che garantisca un buon grado di
15 adesione degli strati di siliciuro sul silicio policristallino.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è di indicare un processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino che non richieda la successiva rimozione di parte del silicio policristallino depositato.

Per raggiungere tali scopi, formano oggetto della presente invenzione un processo di
20 deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino, nonché il prodotto ottenuto da tale processo, incorporante le caratteristiche delle rivendicazioni allegate, che formano parte integrante della presente descrizione.

Ulteriori scopi, caratteristiche e vantaggi della presente invenzione risulteranno chiari dalla descrizione particolareggiata che segue e dai disegni annessi, forniti a puro titolo di esempio
25 esplicativo e non limitativo, in cui:

- la figura 1 rappresenta uno schema di principio della struttura di un dispositivo di memoria flash secondo l'arte nota in una fase intermedia del processo di lavorazione;
- la figura 2a rappresenta uno schema di principio rappresentativo di un primo passo del processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino
30 secondo l'invenzione;
- la figura 2b rappresenta uno schema di principio rappresentativo di un secondo passo del processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino

secondo l'invenzione;

- la figura 2c rappresenta uno schema di principio rappresentativo di un terzo passo del processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino secondo l'invenzione;
- 5 - la figura 2d rappresenta uno schema di principio rappresentativo di un quarto passo del processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino secondo l'invenzione.

10 In fig. 2a è rappresentato un primo passo di un processo per la deposizione e il drogaggio *in-situ* di uno strato di polySi, corrispondente allo strato P2 del dispositivo di memoria Flash 1 di fig. 1, sul quale cioè viene poi deposto lo strato W di siliciuro. Durante detto primo passo viene deposto un primo strato intermedio L1 di polySi del dispositivo di figura 1. In detto primo passo il polySi viene deposto a mezzo di una miscela gassosa di $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{PH}_3$, per mezzo di una macchina di deposizione di tipo LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition). La temperatura di deposizione è di circa 650 °C. Il tempo di deposizione è regolato in modo tale

15 da ottenere un strato intermedio L1 di circa 120 nanometri di spessore.

In figura 2b è rappresentato un secondo passo di spurgo del processo secondo l'invenzione per la deposizione e il drogaggio *in-situ* di uno strato di polySi. Nell'ambito di detto passo di spurgo viene interrotto il flusso della miscela gassosa di $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{PH}_3$ all'interno della camera di deposizione. Il fine di detto passo di spurgo è di rimuovere tutto il drogante presente, in

20 modo da evitare contaminazioni per la deposizione di un successivo strato supplementare L2. Ciò avviene in quanto durante il processo di deposizione la miscela gassosa viene fatta transitare all'interno della camera di deposizione da pompe in ingresso e in uscita. Bloccando l'afflusso di gas, il gas residuo viene pompato al di fuori della camera di deposizione.

In figura 2c è rappresentato un terzo passo di deposizione di polySi non drogato. Si specifica

25 qui per chiarezza che per polySi non drogato si intende anche polySi dotato di una concentrazione di atomi droganti significativamente inferiore a quello di uno strato di polySi definito drogato. Si fa uso perciò una miscela gassosa di $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$. Il tempo di deposizione è regolato in modo da ottenere un secondo strato supplementare di polySi L2 non drogato intorno ai 15 nanometri. Questo spessore è determinato dalla necessità che il livello di

30 drogaggio medio nella somma fra il primo strato intermedio di polySi L1 e il secondo strato supplementare di polySi L2 non risulti significativamente variato, quando, come si vedrà meglio in seguito, si avrà la ridistribuzione degli atomi droganti. A tale scopo, quindi, si

mantiene un rapporto fra lo spessore del primo strato intermedio di polySi L1 drogato e lo spessore del secondo strato supplementare di polySi L2 non drogato di 10:1.

In figura 2d è rappresentato un quarto passo di riossidazione, durante il quale, il drogante contenuto nel primo strato intermedio di polySi L1 drogato diffonde all'interno del secondo strato supplementare di polySi L2 non drogato per effetto della diffusione termica. Sicché al termine del quarto passo di riossidazione i livelli di drogaggio del primo strato intermedio di polySi L1 e del secondo strato supplementare di polySi L2 risultano sostanzialmente eguali.

Dalla descrizione effettuata risultano pertanto chiare le caratteristiche della presente invenzione, così come chiari risultano i suoi vantaggi.

10 Vantaggiosamente il processo di deposizione secondo l'invenzione è diviso in due parti, una prima fase, del tutto simile a quella di un tradizionale processo di deposizione di polySi drogato *in-situ*, cui segue una seconda fase in cui viene depositato del polySi non drogato o comunque con un livello di drogaggio significativamente inferiore rispetto al precedente. Questo secondo strato è efficace ad agire come barriera contro il fenomeno dell'out-doping durante il processo di riossidazione, senza dover ricorrere a barriere di ossido.

15 Inoltre non dovendo fare uso di ossido, si diminuisce anche la difettosità cristallografica indotta dal processo, dal momento che la prima fase del successivo processo di riossidazione può essere non ossidante e quindi consentire un rinvenimento dei difetti generati durante precedenti fasi di impiantazione.

20 Vantaggiosamente, inoltre, il non dover far ricorso all'ossidazione permette un'adesione migliore del siliciuro sul polySi del secondo strato.

Vantaggiosamente infine è evitato di dover rimuovere dal retro della fetta il polySi depositato. Infine, per quanto concerne il controllo dello spessore totale dello strato è semplicemente necessario tener conto della somma degli spessori dei due strati di polySi depositati.

25 E' chiaro che numerose varianti sono possibili per l'uomo del ramo al metodo e/o al processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino descritto come esempio, senza per questo uscire dai principi di novità insiti nell'idea inventiva, così come è chiaro che nella sua pratica attuazione le forme dei dettagli illustrati potranno essere diverse, e gli stessi potranno essere sostituiti con degli elementi tecnicamente equivalenti

30 Ad esempio saranno possibili diversi rapporti di spessore fra i due strati, intermedio e supplementare, purché sia ottenuto alla fine del processo il livello medio di drogaggio desiderato.

Allo stesso modo il secondo strato supplementare di polySi all'atto della deposizione potrà essere sostanzialmente privo di atomi droganti, oppure avere una concentrazione di drogante sostanzialmente inferiore (es. 10^{17} atomi/cm³) a quella del primo strato intermedio.

5 Sarà possibile inoltre usare per la deposizione degli strati tutte le tecniche atte a produrre un polySi di proprietà elettroniche adatte all'impiego nei circuiti integrati, e atte a effettuare il drogaggio *in situ*, ivi comprendendo ad esempio tutte le tecniche di deposizione da fase vapore.

10 Ad esempio, la descrizione è riferita ad un processo volto ad ottenere un dispositivo di memoria Flash, nel quale sono presenti due strati di polySi con funzioni diverse, ma è possibile utilizzare questa tecnica innovativa in dispositivi a singolo strato di polySi, quali ad esempio logiche CMOS e dispositivi discreti (VDMOSFETs, IGBTs...) ed integrati (Power ICs) di potenza.

15 Il processo oggetto della presente invenzione è inoltre applicabile a tutti i dispositivi a semiconduttore in cui è necessario un pesante drogaggio tipo n⁺ di strati di polySi e, al tempo stesso, si vogliono evitare i problemi legati all'utilizzo della tecnica di drogaggio *in-situ*. Il procedimento è comunque applicabile anche per la deposizione di strati di silicio policristallino di tipo p.

RIVENDICAZIONI

1. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino, in particolare d elevato livello di drogaggio, per dispositivi elettronici a semiconduttore caratterizzato dal fatto che prevede almeno un primo passo di crescita di un primo strato intermedio (L1) di silicio policristallino drogato *in-situ* con un determinato livello
5 di drogaggio e un secondo passo di crescita di un secondo strato supplementare (L2) di silicio policristallino dotato di un livello di drogaggio inferiore a quello del primo strato intermedio (L1) di silicio policristallino.

2. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino per dispositivi elettronici a semiconduttore secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto
10 che detto primo strato intermedio (L1) e detto secondo strato supplementare (L2) hanno lo stesso tipo di conducibilità

3. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino per dispositivi elettronici a semiconduttore secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto
15 che la conducibilità di detto primo strato intermedio (L1) e di detto secondo strato supplementare (L2) è di tipo n

4. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino per dispositivi elettronici a semiconduttore secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto
che il secondo strato supplementare (L2) di silicio policristallino non è sostanzialmente drogato

20 5. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che è previsto un successivo passo di trattamento termico al fine di diffondere il drogante dal primo strato intermedio (L1) al secondo strato supplementare (L2).

25 6. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che detto passo di trattamento termico è un passo di riossidazione.

7. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che detto passo di riossidazione si compone
di due passi, un primo passo di trattamento termico in ambiente non ossidante, al fine di
30 rinvenire i difetti generati, e un passo di ossidazione

8. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino

secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che è previsto un passo intermedio di spurgo fra il primo passo di crescita del primo strato intermedio (L1) di silicio policristallino drogato *in-situ* e il secondo passo di crescita del secondo strato supplementare (L2) di silicio policristallino.

5 9. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il primo passo di crescita di silicio policristallino drogato *in-situ* determina uno strato di silicio policristallino (L1) il cui spessore sta sostanzialmente in rapporto di 10:1 con lo spessore dello strato di silicio policristallino (L2) ottenuto tramite il secondo passo di crescita di silicio policristallino.

10 10. Processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il primo passo di crescita del primo strato intermedio (L1) è ottenuto per mezzo di un processo di LPCVD da una miscela di silano (SiH_4), idrogeno (H_2) e fosfina (PH_3), mentre il secondo passo di crescita del secondo strato supplementare (L2) è ottenuto per mezzo di un processo di LPCVD da una
15 miscela di silano (SiH_4) e idrogeno (H_2).

11. Dispositivo a semiconduttore, in particolare memoria flash del tipo dotato di uno stack di gate, comprendente almeno uno strato di silicio policristallino di gate, caratterizzato dal fatto che detto strato di silicio policristallino di gate (P2) è realizzato per mezzo di un primo strato intermedio (L1) di silicio policristallino drogato e di un soprastante secondo strato supplementare (L2) di silicio policristallino drogato in modo sostanzialmente inferiore al primo
20 strato intermedio (L1).

12. Dispositivo a semiconduttore secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che successivamente alla realizzazione del primo strato intermedio (L1) e del secondo strato supplementare (L2) è prevista la diffusione di drogante da detto primo strato intermedio (L1) a
25 detto secondo strato supplementare (L2) mediante un trattamento termico.

13. Dispositivo a semiconduttore, in particolare memoria del tipo flash, caratterizzato dal fatto di utilizzare un processo di deposizione e drogaggio *in situ*, secondo una o più delle precedenti rivendicazioni da 1 a 10.

RIASSUNTO

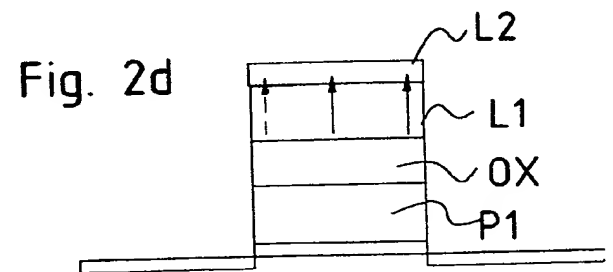
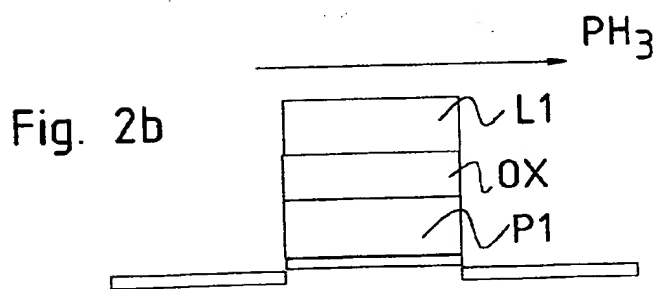
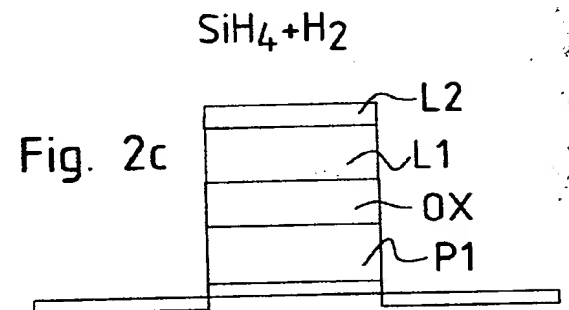
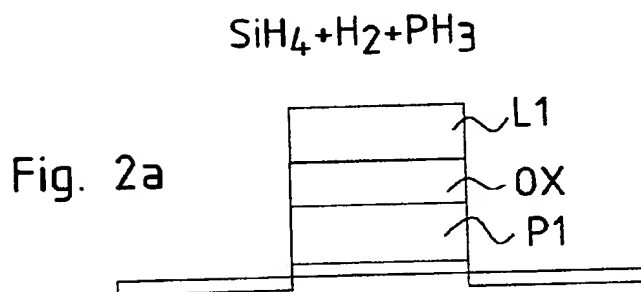
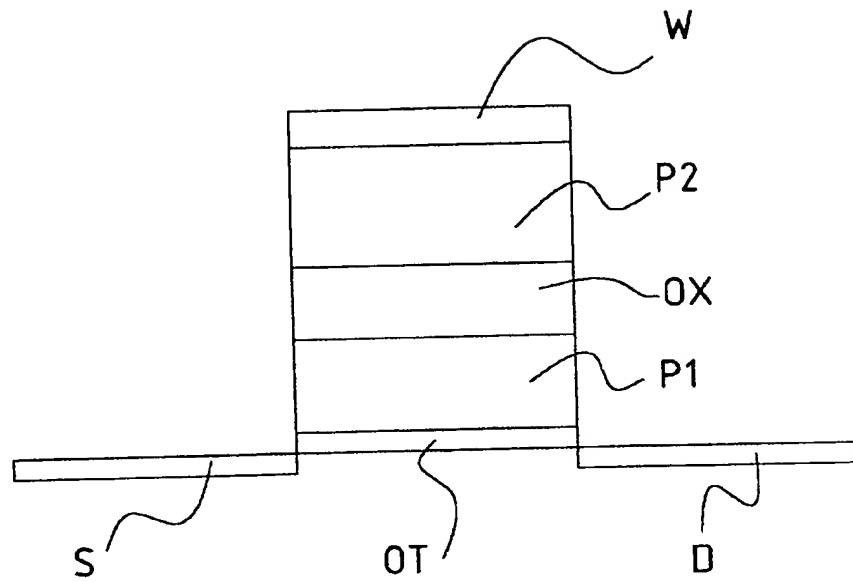
Un processo di deposizione e drogaggio *in-situ* di uno o più strati di silicio policristallino per dispositivi elettronici a semiconduttore. L'invenzione prevede almeno un primo passo di crescita di un primo strato intermedio (L1) di silicio policristallino drogato *in-situ* e un secondo passo di crescita di un secondo strato supplementare (L2) di silicio policristallino dotato di un

5 livello di drogaggio inferiore a quello del primo strato intermedio (L1) di silicio policristallino.

Best Available Copy

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1



Best Available Copy

THIS PAGE BLANK (USPTO)